

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 02 April 2001 (02.04.01)	
International application No. PCT/EP00/06931	Applicant's or agent's file reference CS/K-22054/A
International filing date (day/month/year) 20 July 2000 (20.07.00)	Priority date (day/month/year) 28 July 1999 (28.07.99)
Applicant FISCHER, Walter et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

15 January 2001 (15.01.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Claudio Borton Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 27 JUL 2001

WIFO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T 16



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts CS/K-22054/A	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06931	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 28/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G59/66		
Anmelder VANTICO AG		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 15/01/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 25.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Kaul-Buchberger, E Tel. Nr. +49 89 2399 8296 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-19 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-14 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1 = PATENT ABSTRACT OF JAPAN vol. 1995, no. 11 & JP-A-07228567

- 2.1. Dokument D1, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, offenbart Verbindungen, die als Härter für Epoxyharze verwendet werden, die durch Reaktion eines aromatischen Amins, das an jedem der zwei Phenylringe eine NH_2 -Gruppe trägt, mit einer Thiiran Komponente hergestellt werden.
- 2.2. Der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1, 10, 13 und 14 unterscheiden sich von der Offenbarung von D1 dadurch, daß die anmeldungsgemäßen Verbindungen entweder mindestens 2 Aminogruppen als Endgruppen tragen, oder Kohlenwasserstoffreste anstelle von -SH Endgruppen.
- 2.3. Der Gegenstand der Verfahrensansprüche 8 und 9 unterscheidet sich von der Offenbarung von D1 dadurch, daß als Ausgangsverbindung eine Epoxyverbindung eingesetzt wird.
- 3.1. Die zitierte Literatur gibt weder einen Hinweis auf Verbindungen der Formeln (Ia) und (Ib) noch daß diese Verbindungen ausgehend von Komponenten, die Epoxygruppen tragen, hergestellt werden können.
- 3.2. Deshalb erfüllt der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1, 8-10, 13 und 14, sowie der unabhängigen Ansprüche 2-7, 11 und 12 die Erfordernisse von Artikel 33(3) PCT.
4. Für alle Ansprüche (1-14) kann industrielle Anwendbarkeit anerkannt werden.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, **ADRIAN PAUL BROWN, M.A., M.I.L., M.I.T.I.**, declare

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland, residing at 5 Gilbert Road, London, SE11 4NZ.
2. That I am well acquainted with the German and English languages.
3. That the attached is a true translation into the English language of the Request and Specification of International Patent Application No. PCT/EP00/06931 as filed.
4. That all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements are made with the knowledge that wilful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such wilful false statements may jeopardise the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.

DECLARED THIS 2nd DAY OF JANUARY 2002



A. P. BROWN

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference **CS/K-22054/A**
(if desired) (12 characters maximum)

Box No. I TITLE OF INVENTION

Amine hardener for epoxy resins

Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Vantico AG
Klybeckstrasse 200
4057 Basle
CH

☐ This person is also inventor

Telephone No. **+41 61 966 33 33**

Facsimile No. **+41 61 966 33 34**

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:

CH

State (that is, country) of residence:

CH

This person is applicant
for the purposes of:

☐

all designated
States

☒

all designated States except
the United States of America

☐

the United States
of America only

☐

the States indicated in
the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

FISCHER, Walter
Vogesenstrasse 77
4153 Reinach
CH

This person is:

☐

applicant only

☒

applicant and inventor

☐

inventor only (If this check-box is
marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

CH

State (that is, country) of residence:

CH

This person is applicant
for the purposes of:

☐

all designated
States

☐

all designated States except
the United States of America

☒

the United States
of America only

☐

the States indicated in
the Supplemental Box

☒

Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf
of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☐

agent

☒

common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Vantico AG
Patents/Scientific Information
Klybeckstrasse 200
4057 Basle
CH

Telephone No. **+41 61 966 33 33**

Facsimile No. **+41 61 966 33 34**

Teleprinter No.

☐

Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to address a special address to which correspondence should be sent.

Continuation of Box No. III		FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
<i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet is not to be included in the request.</i>			
<small>Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</small> GABUTTI, Claudio Alexander Vogesenstrasse 12 4106 Therwil CH		This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
State (that is, country) of nationality: CH		State (that is, country) of residence: CH	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
<small>Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</small> FRISCHINGER, Isabelle rue de Ferrette 12 68640 Riespach FR		This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
State (that is, country) of nationality: FR		State (that is, country) of residence: FR	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
<small>Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</small> WIESENDANGER, Rolf Rheintalweg 69 4125 Riehen CH		This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
State (that is, country) of nationality: CH		State (that is, country) of residence: CH	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
<small>Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</small>		This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
State (that is, country) of nationality:		State (that is, country) of residence:	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
<input type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.			

Box No.V DESIGNATION STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes: at least one must be marked):

Regional Patent

- ☒ AP ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mozambique, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☒ EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ EP European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☒ OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | |
|---|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> AE United Arab Emirates..... | <input checked="" type="checkbox"/> LC Saint Lucia..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> AG Antigua and Barbuda..... | <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albania..... | <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Armenia..... | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Austria..... | <input checked="" type="checkbox"/> LT Lithuania..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australia..... | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxembourg..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Azerbaijan..... | <input checked="" type="checkbox"/> LV Latvia..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina..... | <input checked="" type="checkbox"/> MA Morocco..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbados..... | <input checked="" type="checkbox"/> MD Republic of Moldova..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgaria..... | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagascar..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brazil..... | <input checked="" type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Belarus..... | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolia..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> BZ Belize..... | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada..... | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexico..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH und LI Switzerland and Liechtenstein..... | <input checked="" type="checkbox"/> MZ Mozambique..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China..... | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norway..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> CR Costa Rica..... | <input checked="" type="checkbox"/> NZ New Zealand..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Cuba..... | <input checked="" type="checkbox"/> PL Poland..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ Czech Republic..... | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Germany..... | <input checked="" type="checkbox"/> RO Romania..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Denmark..... | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russian Federation..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> DM Dominica..... | <input checked="" type="checkbox"/> SD Sudan..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> DZ Algeria..... | <input checked="" type="checkbox"/> SE Sweden..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estonia..... | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapore..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Spain..... | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slovenia..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finland..... | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slovakia..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB United Kingdom..... | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> GD Grenada..... | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tajikistan..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Georgia..... | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkmenistan..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana..... | <input checked="" type="checkbox"/> TR Turkey..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambia..... | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Croatia..... | <input checked="" type="checkbox"/> TZ United Republic of Tanzania..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Hungary..... | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesia..... | <input checked="" type="checkbox"/> UG Uganda..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israel..... | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN India..... | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Uzbekistan..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Iceland..... | <input checked="" type="checkbox"/> VN Viet Nam..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan..... | <input checked="" type="checkbox"/> YU Yugoslavia..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenya..... | <input checked="" type="checkbox"/> ZA South Africa..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan..... | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Zimbabwe..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea..... | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea..... | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kazakhstan..... | |

Check-boxes reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

Box No. VI PRIORITY CLAIM		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box		
Filing Date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application:* regional Office	international application: receiving Office
item (1) 28 July 1999 (28.07.99)	1389/99	CH		
item (2)				
item (3)				
<input type="checkbox"/> The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s): _____ * Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii). See Supplemental Box.				
Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY				
Choice of International Searching Authority (ISA) (If two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used): ISA/		Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority): Date (day/month/year) Number Country (or regional Office)		
Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING				
This international application contains the following number of sheets: request : 4 description (excluding sequence listing part) : 19 claims : 4 abstract : 1 drawings : - sequence listing part of description : - Total number of sheets : 28		This international application is accompanied by the item(s) marked below: 1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet 2. <input checked="" type="checkbox"/> separate signed power of attorney 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature 5. <input checked="" type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No VI as item(s): (1) 6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language): 7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material 8. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form 9. <input type="checkbox"/> other (specify):		
Figure of the drawings which should accompany the abstract: -		Language of filing of the international application: German		
Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT				
Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request) <div style="text-align: right; padding-right: 50px;"> Vantico AG (signature) Hans-Peter Wittlin Patent Administrator </div> <div>18.07.2000</div>				

For receiving Office use only	
1. Date of actual receipt of the purported international application: 3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application: 4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2): 5. International Searching Authority specified by the applicant: ISA/	2. Drawings: <input type="checkbox"/> received <input type="checkbox"/> not received: 6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid

For International Bureau use only	
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:	

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

8

Applicant's or agent's file reference CS/K-22054/A	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/06931	International filing date (day/month/year) 20 July 2000 (20.07.00)	Priority date (day/month/year) 28 July 1999 (28.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 59/66		
Applicant VANTICO AG		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u> </u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 15 January 2001 (15.01.01)	Date of completion of this report 25 July 2001 (25.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/06931

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-19, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-14, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Reference is made to the following document:

D1: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 1995, No. 11 & JP-A-07 228 567.

2.1 Document D1, which is considered the closest prior art, discloses compounds which are used as hardeners for epoxy resins produced by reacting an aromatic amine carrying an NH_2 group on each of the two phenyl rings with a thiirane component.

2.2 The subject matter of independent Claims 1, 10, 13 and 14 differs from the disclosure of D1 in that the compounds as per the application carry at least two amino groups as terminal groups or hydrocarbon groups instead of -SH terminal groups.

2.3 The subject matter of method Claims 8 and 9 differs from the disclosure of D1 in that an epoxy compound is used as a starting compound.

3.1 The citations suggest neither compounds of the formulas (1a) and (1b) nor that these compounds can be produced proceeding from components carrying

epoxy groups.

3.2 The subject matter of independent Claims 1, 8-10, 13 and 14 and of dependent Claims 2-7, 11 and 12 therefore meets the requirements of PCT Article 33(3).

4. All of the claims (1-14) are industrially applicable.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
IM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts CS/K-22054/A	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 06931	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/07/2000
(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 28/07/1999	
Anmelder VANTICO AG	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G59/66 C08G59/56 C07C323/25

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 11, 26. Dezember 1995 (1995-12-26) & JP 07 228567 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 29. August 1995 (1995-08-29) Zusammenfassung ---	1-14
X	US 3 548 002 A (LEVINE LEONARD) 15. Dezember 1970 (1970-12-15) Ansprüche; Beispiele 8-12 ---	1-14
X	US 3 919 277 A (MENEHINI FRANK A ET AL) 11. November 1975 (1975-11-11) Spalte 2, Zeile 46 - Zeile 49; Ansprüche Spalte 5, Zeile 29 - Zeile 47 --- -/-	1-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deraedt, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEFÜHRTE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 15 95 395 A (CIBA) 23. April 1970 (1970-04-23) Ansprüche; Beispiele 4,6 ---	1-14
A	EP 0 273 170 A (BASF LACKE & FARBEN) 6. Juli 1988 (1988-07-06) Ansprüche ---	10-14
A	US 2 831 830 A (C.W. SCHROEDER) 22. April 1958 (1958-04-22) Spalte 6, Zeile 51 - Zeile 66; Ansprüche ---	1-14
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1976-67628x XP002149954 & JP 51 082400 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) Zusammenfassung -----	1-14

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

P/EP 00/06931

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 07228567 A	29-08-1995	KEINE	
US 3548002 A	15-12-1970	KEINE	
US 3919277 A	11-11-1975	KEINE	
DE 1595395 A	23-04-1970	BE 679122 A	06-10-1966
		CH 466567 A	
		FR 1473763 A	01-06-1967
		GB 1082565 A	
		NL 6604638 A	10-10-1966
		US 3394098 A	23-07-1968
EP 0273170 A	06-07-1988	DE 3639488 A	19-05-1988
		AT 68198 T	15-10-1991
		BR 8707884 A	31-10-1989
		CA 1305279 A	14-07-1992
		DE 3773630 A	14-11-1991
		WO 8803941 A	02-06-1988
		EP 0333759 A	27-09-1989
		ES 2026170 T	16-04-1992
		JP 6102763 B	14-12-1994
		JP 1502911 T	05-10-1989
		US 5086091 A	04-02-1992
US 2831830 A	22-04-1958	FR 1132035 A	04-03-1957
JP 51082400 A	19-07-1976	JP 1152661 C	30-06-1983
		JP 57031575 B	06-07-1982

PATENT COOPERATION TREATY

WO 01/09221
PCT/EP00/06931

AC

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

VANTICO AG
Patents/Scientific Information
Klybeckstrasse 200
CH-4057 Basel
SUISSE

✓ *08 Feb 2001*
SP

Date of mailing (day/month/year) 08 February 2001 (08.02.01)		
Applicant's or agent's file reference CS/K-22054/A		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/EP00/06931 ✓	International filing date (day/month/year) 20 July 2000 (20.07.00) ✓	Priority date (day/month/year) 28 July 1999 (28.07.99)
Applicant VANTICO AG et al ✓ (= CH/P1)		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU, KP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
AE, AG, AL, AM, AP, AT, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EA, EE, EP, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OA, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU.
The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).
3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 08 February 2001 (08.02.01) under No. WO 01/09221

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

<p style="text-align: center;">The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer J. Zahra</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	--

49

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Februar 2001 (08.02.2001)

PCT

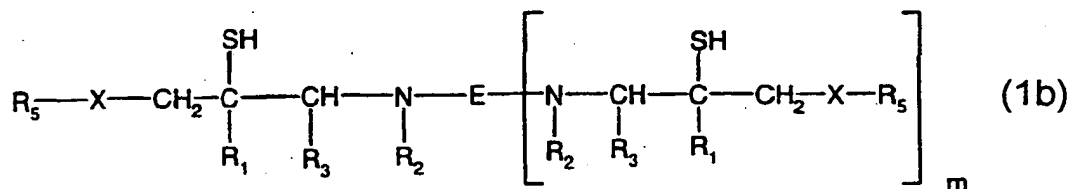
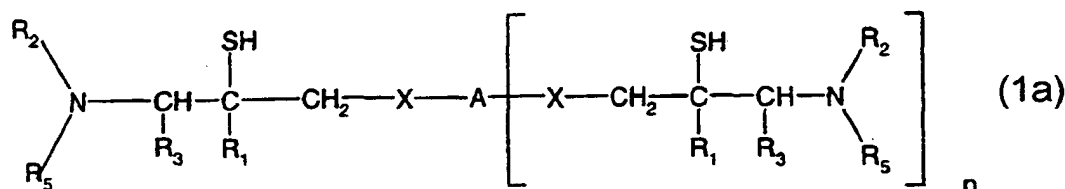
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/09221 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 59/66, 59/56, C07C 323/25 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): VANTICO AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 200, CH-4057 Basel (CH).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06931 (72) Erfinder; und
- (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juli 2000 (20.07.2000) (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Walter [CH/CH]; Vogesenstrasse 77, CH-4153 Reinach (CH). GABUTTI, Claudio, Alexander [CH/CH]; Vogesenstrasse 12, CH-4106 Therwil (CH). FRISCHINGER, Isabelle [FR/FR]; 12, rue de Ferrette, F-68640 Riespach (FR). WIESENDANGER, Rolf [CH/CH]; Rheintalweg 69, CH-4125 Riehen (CH).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 1389/99 28. Juli 1999 (28.07.1999) CH (74) Gemeinsamer Vertreter: VANTICO AG; Patents/Scientific Information, Klybeckstrasse 200, CH-4057 Basel (CH).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AMINE HARDENER FOR EPOXY RESINS

(54) Bezeichnung: AMINHÄRTER FÜR EPOXIDHARZE



(57) Abstract: The invention relates to compounds of formula (1a) or (1b). In said formulas, A represents an aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic radical of the value $(n + 1)$ and n is a whole number from 0 to 5, E represents an aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic radical of the value $(m + 1)$ and m is a whole number from 0 to 3, X stands for $-O-$, $-COO-$, or $-CHR_4-$, whereby R_4 and R_3 together form an ethylene group, R_1 and R_2 independently of one another represent hydrogen or methyl, R_3 represents hydrogen or R_3 and R_4 together form an ethylene group, and R_5 represents a monovalent aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic radical. The inventive compounds are highly reactive hardening agents for epoxy resins and produce hardened products with improved chemical resistance.

(57) Zusammenfassung: Verbindungen der Formel (1a) oder (1b), worin A einen $(n + 1)$ -wertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest darstellt und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist, E einen $(m + 1)$ -wertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest darstellt und m eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, X für $-O-$, $-COO-$, oder $-CHR_4-$ steht, wobei R_4 und R_3 zusammen eine Ethylengruppe bilden, R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, R_3 Wasserstoff bedeutet oder R_3 und R_4 zusammen eine Ethylengruppe bilden, und R_5 einen einwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest darstellt, sind hochreaktive Härtungsmittel für Epoxidharze und liefern gehärtete Produkte mit verbesserter Chemikalienresistenz.

WO 01/09221 A1



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Aminhärter für Epoxidharze

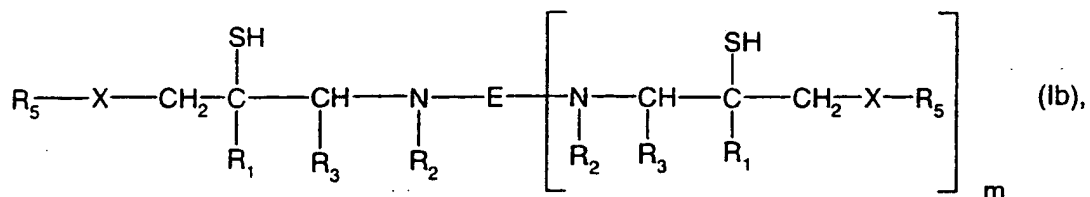
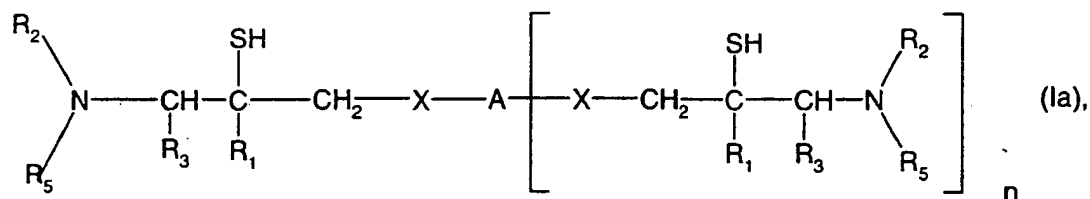
Die vorliegende Erfindung betrifft Polymercaptopolyamine, ein Verfahren zu deren Herstellung, Epoxidharz-Zusammensetzungen enthaltend solche Polymercaptopolyamine sowie die Verwendung dieser Zusammensetzungen.

Im U.S. Patent Nr. 5,143,999 werden Mischungen aus Polyaminen und von Polyoxyalkylen-glykolen abgeleiteten Dithiolen als Härter für Epoxidharze beschrieben. Die daraus hergestellten gehärteten Produkte zeichnen sich durch eine hohe Flexibilität und gute zähelastische Eigenschaften kombiniert mit guten Festigkeits- und Härte-Werten aus.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Härtungsmittel für Epoxidharze bereitzustellen, die gehärtete Produkte mit verbesserter Chemikalienresistenz liefern.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Polymercaptopolyamine schon bei tiefen Temperaturen hochreaktiv gegenüber Epoxidharzen sind und daß die daraus erhaltenen gehärteten Produkte sowohl eine verbesserte Chemikalienresistenz als auch eine erhöhte Witterungsbeständigkeit aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel Ia oder Ib,



worin A einen (n + 1)-wertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest darstellt und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist,

E einen (m + 1)-wertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest darstellt und m eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist,

X für -O-, -COO-, oder -CHR₄- steht, wobei R₄ und R₃ zusammen eine Ethylengruppe bilden, R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, R₃ Wasserstoff bedeutet oder R₃ und R₄ zusammen eine Ethylengruppe bilden, und R₅ einen einwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest darstellt.

In der Formel Ia kann A grundsätzlich für jeden beliebigen ein- bis sechswertigen Rest eines Epoxids stehen. Bevorzugt sind zwei-, drei- und vierwertige Reste.

Beispiele für aliphatische Reste sind Ethylen, Propylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Poly(oxyethylen), Poly(oxypropylen), Poly(oxytetramethylen), 2-Methyl-1,5-pentandiyl, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiyl, 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexandiyl und die Reste von aliphatischen Alkoholen nach dem Entfernen der OH-Gruppen, wie beispielsweise die Reste des Trimethylolpropan, des Pentaerythrits und des Dipenterythrits.

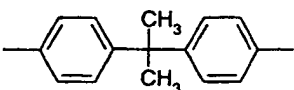
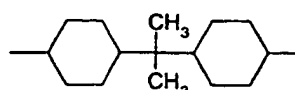
Cycloaliphatische Reste sind zum Beispiel Cyclopentyl, Cyclohexyl, 1,3-Cyclopentyl, 4-Methyl-1,3-cyclopentyl, 1,2-Cyclohexyl, 1,3-Cyclohexyl, 1,4-Cyclohexyl, 4-Methyl-1,3-cyclohexyl, 2,5-Norbornandiyl, 2,6-Norbornandiyl, 7,7-Dimethyl-2,5-Norbornandiyl, 7,7-Dimethyl-2,6-Norbornandiyl, Cyclohexan-1,3-dimethylen, Cyclohexan-1,4-dimethylen, 3-Methylen-3,5,5-trimethylcyclohexyl (Isophoron), Norbornan-2,5-dimethylen, Norbornan-2,6-dimethylen, 7,7-Dimethylnorbornan-2,5-dimethylen und 7,7-Dimethylnorbornan-2,6-dimethylen und die Reste von cycloaliphatischen Alkoholen nach dem Entfernen der OH-Gruppen, wie beispielsweise die Reste von hydriertem Bisphenol A und hydriertem Bisphenol F.

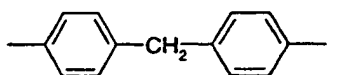
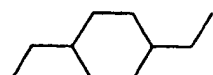

Geeignete araliphatische Reste sind beispielsweise Benzyl, die Reste von 1,2-, 1,3- und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)benzol, die Reste von 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5- und 1,3,5-Tris-(hydroxymethyl)benzol und die Reste von Bis-(hydroxymethyl)naphthalin. Beispiele für aromatische Reste sind Phenyl, Naphthyl, die Reste von Bisphenolen, wie Bisphenol A, Bisphenol F und Dihydroxybiphenyl, und die Reste von Phenol- und Kresolnovolaken.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, worin X -O- bedeutet und A für einen zweiwertigen Rest eines Bisphenols oder eines cycloaliphatischen Diols, für den Rest eines

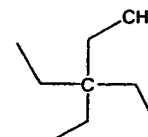
Phenol- oder Kresolnovolaks, für den zwei- bis vierwertigen Rest eines Isocyanat/Polyol-Addukts oder für den drei- bis sechswertigen Rest eines tri- bis hexafunktionellen aliphatischen Polyols steht.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, worin X -O- bedeutet und A für

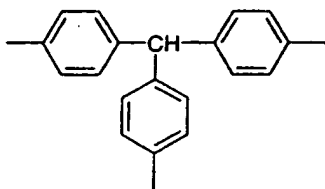
einen zweiwertigen Rest der Formeln , ,

,  oder , für den Rest

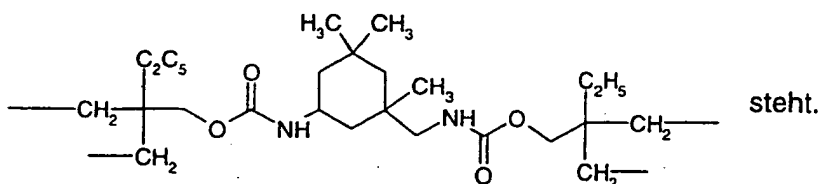
eines Phenol- oder Kresolnovolaks, für einen dreiwertigen Rest der Formeln



oder



oder für den vierwertigen Rest der Formel



steht.

R₅ steht in der Formel Ia und Ib vorzugsweise für unsubstituiertes oder mit einer oder mehreren Aminogruppen, Hydroxylgruppen, C₁-C₈-Alkoxygruppen oder Halogenatomen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl.

Geeignete Alkylgruppen als R₅ sind zum Beispiel Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl sowie die verschiedenen isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl- und Octadecylgruppen.

Bei Cycloalkyl handelt es sich bevorzugt um C₅-C₈-Cycloalkyl, besonders um C₅- oder C₆-Cycloalkyl. Einige Beispiele sind Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.

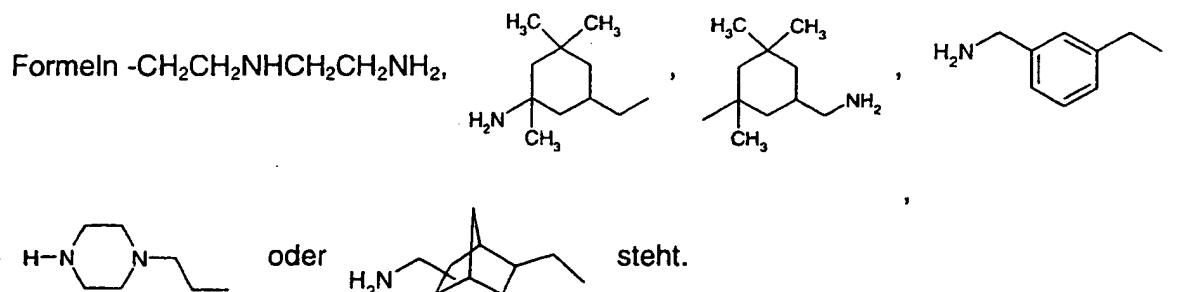
Aralkyl enthält bevorzugt 7 bis 12 C-Atome und besonders bevorzugt 7 bis 10 C-Atome. Es kann sich zum Beispiel um Benzyl, Phenethyl, 3-Phenylpropyl, α -Methylbenzyl, 4-Phenylbutyl und α,α -Dimethylbenzyl handeln.

Arylgruppen sind beispielsweise Phenyl, Toly, Mesityl, Isityl, Naphthyl und Anthryl.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia und Ib, worin R₅ für C₂-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Aminoalkyl, Phenyl, Benzyl, Cyclohexyl oder für einen Rest der Formel H₂N-Z-CH₂-NH- steht, worin Z einen zweiwertigen cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest oder einen Rest der Formel -(CH₂CH₂NH)_k-CH₂- darstellt, worin k 2 oder 3 bedeutet.

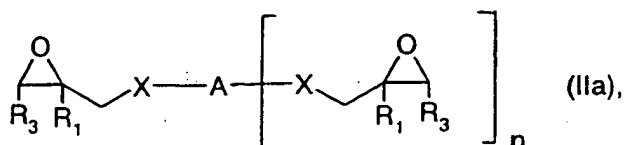
Geeignete Reste Z sind beispielsweise die oben für A angegebenen zweiwertigen Reste.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia und Ib, worin R₁ für n-Butyl, n-Octyl, Cyclohexyl, Benzyl, 2-Aminoethyl, 4-(Aminomethyl)pentyl, 5-Amino-2-methylpentyl, 3-Dimethylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Aminocyclohexyl oder für einen Rest der

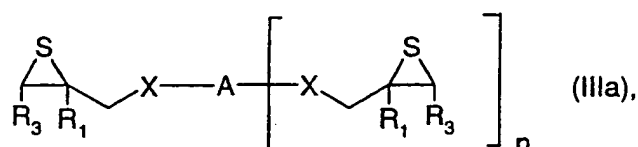


Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel Ia oder Ib, worin X für O- steht und R₁ und R₂ Wasserstoff bedeuten.

Die Verbindungen der Formel Ia können nach bekannten Methoden aus den Epoxidverbindungen der Formel IIa hergestellt werden, worin A, X, R₁, R₃ und n die oben angegebene Bedeutung haben:



Dabei wird die Epoxidverbindung der Formel IIa in einem ersten Reaktionsschritt durch Umsetzung mit Thioharnstoff oder einem Alkali- oder Ammoniumthiocyanat, vorzugsweise Kaliumthiocyanat, in das Episulfid der Formel IIIa überführt



Thioharnstoff bzw. Thiocyanat wird dabei zweckmäßig in einer solchen Menge eingesetzt, daß auf ein Epoxidäquivalent 0,8 bis 1,2 Äquivalente Schwefel entfallen.

Die Reaktion kann in aprotischen oder protischen organischen Lösungsmitteln oder Gemischen davon durchgeführt werden. Bevorzugt sind Alkohole, wie Methanol oder Ethanol, und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol. Die Zugabe von Cosolventien, wie Ether oder Carbonsäuren, kann die Reaktion beschleunigen.

Die Reaktion kann sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden; die bevorzugte Reaktionstemperatur liegt zwischen 60 und 100 °C. Das Episulfid der Formel IIIa kann isoliert werden durch Abtrennung der Nebenprodukte mittels Filtration, Extraktion, Phasentrennung und anschließendes Eindampfen des Lösungsmittels.

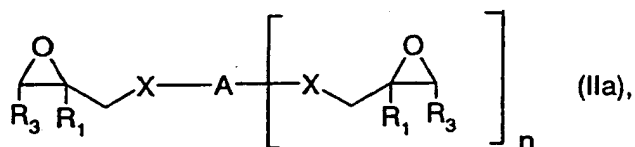
Es ist aber auch möglich, das Episulfid der Formel IIIa als Rohprodukt in Lösung ohne Abtrennung der Nebenprodukte direkt weiterzuverarbeiten.

Das Episulfid der Formel IIIa wird dann in einem aprotischen oder protischen organischen Lösungsmittel gelöst und unter Inertgas (Argon oder Stickstoff) mit dem Amin $\text{R}_5\text{-NH-R}_2$ umgesetzt. Die Menge desamins wird dabei vorzugsweise so gewählt, daß auf eine Episulfidgruppe 1-10 NH-Gruppen entfallen. Bevorzugte Lösungsmittel sind Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, t-Butanol) und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder Xylol. Auch das Amin $\text{R}_1\text{-NH}_2$ wird vorzugsweise als Lösung in einem der oben erwähnten organischen Lösungsmittel eingesetzt.

Die Umsetzung wird zweckmäßig bei erhöhter Temperatur durchgeführt, vorzugsweise bei 40 °C - 120 °C.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel Ia können isoliert werden, indem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert wird. Der Überschuss an Amin R_5-NH-R_2 kann dann bei erhöhter Temperatur ebenfalls destillativ entfernt werden. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das Amin R_5-NH-R_2 als Co-Härter eingesetzt; in diesem Fall ist eine Trennung von Produkt der Formel Ia und Amin R_5-NH-R_2 nicht notwendig, sondern das Reaktionsprodukt kann ohne weitere Aufarbeitung als Härter für Epoxidharze eingesetzt werden. Dieses Vorgehen empfiehlt sich insbesondere bei Verwendung von Di- oder Polyaminen.

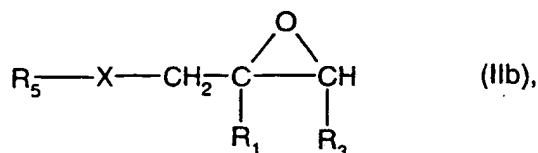
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ia durch Reaktion einer Verbindung der Formel IIa



worin A, X, R_1 , R_3 und n die oben angegebene Bedeutung haben, mit Thioharnstoff oder einem Thiocyanat und anschließender Umsetzung des so erhaltenen Episulfids mit einem Amin der Formel R_5-NH-R_2 , worin R_5 und R_2 die oben angegebene Bedeutung haben.

Die Verbindungen der Formel Ib lassen sich analog aus den entsprechenden Epoxidverbindungen der Formel IIb herstellen.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet daher ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ib durch Reaktion einer Verbindung der Formel IIb



worin X, R_1 , R_3 und R_5 die oben angegebene Bedeutung haben, mit Thioharnstoff oder einem Thiocyanat und anschließender Umsetzung des so erhaltenen

Episulfids mit einem Polyamin der Formel $E-(NHR_2)_{m+1}$, worin E R_2 und m die oben angegebene Bedeutung haben.

Episulfide können zum Beispiel auch aus den entsprechenden Epoxiden durch Umsetzung mit Triphenylphosphinsulfid synthetisiert werden.

Außerdem können Episulfide nach bekannten Methoden direkt aus den entsprechenden Alkenen hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung mit m-Chlorperbenzoesäure und anschließender Reaktion mit Thioharnstoff in Gegenwart von H_2SO_4 , durch Umsetzung mit Propylensulfid in Gegenwart von Rhodium-Katalysatoren sowie durch Reaktion mit (Diethoxyphosphoryl)sulfonylchlorid, (Diethoxythiophosphoryl)sulfonylbromid, Thiobenzophenone S-oxid oder Bis(trimethylsilyl)sulfid.

Wie eingangs erwähnt, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymercaptopolyamine insbesondere als Härter für Epoxidharze.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet eine Zusammensetzung enthaltend
(A) ein Epoxidharz mit durchschnittlich mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül und
(B) eine Verbindung der Formel Ia oder Ib.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich als Komponente A die in der Epoxidharztechnik üblichen Epoxidharze. Beispiele für Epoxidharze sind:

I) Polyglycidyl- und Poly-(β -methylglycidyl)-ester, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül und Epichlorhydrin bzw. β -Methylepichlorhydrin. Die Umsetzung erfolgt zweckmäßig in der Gegenwart von Basen.

Als Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül können aliphatische Polycarbonsäuren verwendet werden. Beispiele für solche Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure.

Es können aber auch cycloaliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure.

Weiterhin können aromatische Polycarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

II) Polyglycidyl-oder Poly-(β -methylglycidyl)-ether, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen mit Epichlorhydrin oder β -Methylepichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators mit anschließender Alkalibehandlung.

Die Glycidylether dieses Typs leiten sich beispielsweise von acyclischen Alkoholen ab, z.B. von Ethylenglykol, Diethylenglykol oder höheren Poly-(oxyethylen)glykolen, Propan-1,2-diol oder Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen.

Weitere Glycidylether dieses Typs leiten sich ab von cycloaliphatischen Alkoholen, wie 1,4-Cyclohexandimethanol, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, oder von Alkoholen, die aromatische Gruppen und/oder weitere funktionelle Gruppen enthalten, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilin oder p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan.

Die Glycidylether können auch auf einkernigen Phenolen, wie beispielsweise Resorcin oder Hydrochinon, oder auf mehrkernigen Phenolen, wie beispielsweise Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, basieren.

Weitere geeignete Hydroxyverbindungen zur Herstellung von Glycidylethern sind Novolake, erhältlich durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral oder Furfuraldehyd, mit Phenolen oder Bisphenolen, die unsubstituiert oder mit Chloratomen oder C₁-C₉-Alkylgruppen substituiert sind, wie beispielsweise Phenol, 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol oder 4-tert.-Butylphenol.

III) Poly-(N-glycidyl)-verbindungen, erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwei Aminwasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen handelt es sich zum Beispiel um Anilin, n-Butylamin, Bis-(4-aminophenyl)-methan, m-Xylylendiamin oder Bis-(4-methylaminophenyl)-methan.

Zu den Poly-(N-glycidyl)-verbindungen zählen aber auch Triglycidylisocyanurat, N,N'-Di-glycidyl-derivate von Cycloalkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff oder 1,3-Propylenharnstoff, und Diglycidyl-derivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin.

IV) Poly-(S-glycidyl)-verbindungen, beispielsweise Di-S-glycidyl-derivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan-1,2-dithiol oder Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-ether, ableiten.

V) Cycloaliphatische Epoxidharze, wie beispielsweise Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether, 1,2-Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ethan oder 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat.

Es lassen sich aber auch Epoxidharze verwenden, bei denen die 1,2-Epoxidgruppen an unterschiedliche Heteroatome bzw. funktionelle Gruppen gebunden sind; zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise das N,N,O-Triglycidyl-derivat des 4-Aminophenols, der Glycidylether-glycidylester der Salicylsäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyl-oxypentyl)-5,5-dimethylhydantoin oder 2-Glycidyl-oxyl-1,3-bis-(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)-propan.

Bevorzugt verwendet man zur Herstellung der erfindungsgemäßen Epoxidharzzusammensetzungen einen flüssigen oder festen Polyglycidylether oder -ester, insbesondere einen flüssigen oder festen Bisphenoldiglycidylether oder einen festen oder flüssigen Diglycidylester einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, oder ein cycloaliphatisches Epoxidharz. Es können auch Gemische von Epoxidharzen verwendet werden.

Als feste Polyglycidylether und -ester kommen Verbindungen mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur bis etwa 250°C in Betracht. Bevorzugt liegen die Schmelzpunkte der festen

Verbindungen im Bereich von 50 bis 150°C. Solche festen Verbindungen sind bekannt und zum Teil im Handel erhältlich. Als feste Polyglycidylether und -ester können auch die durch Vorverlängerung von flüssigen Polyglycidylethern und -estern erhaltenen Advancement-Produkte verwendet werden.

Insbesondere enthalten die erfindungsgemäßen Epoxidharzzusammensetzungen einen flüssigen Polyglycidylether oder -ester.

Besonders bevorzugt als Komponente A sind Bisphenol A-diglycidylether, Bisphenol F-diglycidylether, Gemische aus Bisphenol A-diglycidylether und Bisphenol F-diglycidylether, Epoxyurethane, aliphatische Epoxidharze wie Trimethylolpropantriglycidylether sowie cycloaliphatische Epoxidharze wie Hexahydrophthalsäurediglycidylester.

Die erfindungsgemäßen Polymercaptopolyamine können vorteilhaft in Kombination mit anderen Epoxid-Härtern, insbesondere mit den üblichen Aminhärtern, eingesetzt werden.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet daher eine Zusammensetzung enthaltend

- (A) ein Epoxidharz,
- (B) eine Verbindung der Formel Ia oder Ib und
- (C) ein Polyamin.

Beispiele für geeignete Polyamine C sind aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Amine, wie Bis(4-aminophenyl)methan, Anilin-Formaldehyd-Harze, Benzylamin, n-Octylamin, Propan-1,3-diamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin (Neopentandiamin), Hexamethylendiamin, Diethylentriamin, Bis(3-aminopropyl)amin, N,N-Bis-(3-aminopropyl)methylamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-diamin, m-Xylylendiamin, 1,2- und 1,4-Diaminocyclohexan, Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, 2,2-Bis(4-aminocyclohexyl)propan und 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin), Polyaminoimidazoline sowie Polyaminoamide, wie beispielsweise solche aus aliphatischen Polyaminen und dimerisierten oder trimerisierten Fettsäuren. Geeignete Amine(C) sind auch die als Jeffamine bekannten Polyoxyalkylenamine der Firma Texaco, wie z.B. Jeffamine EDR148, D230, D400 oder T403.

Weitere geeignete Polyamine (C) sind 1,14-Diamino-4,11-dioxatetradecan, Dipropylentriamin, 2-Methyl-1,5-pentandiamin, N,N'-Dicyclohexyl-1,6-hexandiamin, N,N'-Dimethyl-1,3-diaminopropan, N,N'-Diethyl-1,3-diaminopropan, N,N-Dimethyl-1,3-diaminopropan, sekundäre Polyoxypropylendi- und -triamine, 2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan, Bis-(amino-methyl)tricyclopentadien, m-Aminobenzylamin, 1,8-Diamino-p-menthan, Bis- (4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)methan, 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, Dipentylamin, Bis(4-amino-3,5-diethylphenyl)methan, 3,5-Diethyltoluol-2,4-diamin und 3,5-Diethyltoluol-2,6-diamin.

Bevorzugt als Komponente A der erfindungsgemässen Stoffgemische sind cycloaliphatische und aliphatische Amine, insbesondere die zur Herstellung der erfindungsgemässen Polymercaptopolyamine verwendeten Amine der Formeln R_5-NH-R_2 und $E-(NHR_2)_{m+1}$.

Das Mengenverhältnis der Komponenten A und B und gegebenenfalls C kann in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen in weiten Bereichen variieren. Das optimale Verhältnis ist u.a. abhängig vom Amintyp und kann vom Fachmann leicht ermittelt werden.

Die Komponenten B und gegebenenfalls C werden vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß die Summe der Amin- und Mercaptanäquivalente 0,5 bis 2,0, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 und insbesondere bevorzugt 0,9 bis 1,2 Äquivalente, bezogen auf ein Epoxidäquivalent, beträgt.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können gegebenenfalls Beschleuniger, wie zum Beispiel tertiäre Amine oder Imidazole, enthalten.

Weiterhin können die härtbaren Mischungen Zähigkeitsvermittler ("Toughener") enthalten, wie zum Beispiel Core/Shell-Polymere oder die dem Fachmann als "Rubber Toughener" bekannten Elastomere oder Elastomere enthaltende Pfropfpolymere.

Geeignete Zähigkeitsvermittler sind beispielsweise in der EP-A-449 776 beschrieben.

Außerdem können die härtbaren Mischungen Füllstoffe enthalten, wie beispielsweise Metallpulver, Holzmehl, Glaspulver, Glaskugeln, Halbmetall- und Metalloxide, wie zum Beispiel SiO_2 (Aerosile, Quarz, Quarzmehl, Quarzgutmehl), Korund und Titanoxid,

Halbmetall- und Metallnitride, wie zum Beispiel Siliziumnitrid, Bornitrid und Aluminiumnitrid, Halbmetall- und Metallcarbide (SiC), Metallcarbonate (Dolomit, Kreide, CaCO_3), Metallsulfate (Baryt, Gips), Gesteinsmehle und natürliche oder synthetische Mineralien hauptsächlich aus der Silikatreihe, wie zum Beispiel Zeolithe (insbesondere Molekularsiebe) Talkum, Glimmer, Kaolin, Wollastonit, Bentonit und andere.

Neben den oben erwähnten Additiven können die härtbaren Gemische weitere übliche Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Thixotropiemittel, Zähigkeitsverbesserer, Entschäumer, Antistatika, Gleitmittel und Entformungshilfsmittel.

Die Härtung der erfindungsgemäßen Epoxidharzzusammensetzungen zu Formkörpern, Beschichtungen oder dergleichen erfolgt in für die Epoxidharztechnik üblicher Weise, wie sie beispielsweise im "Handbook of Epoxy Resins", 1967, von H. Lee und K. Neville beschrieben wird.

Besonders hervorzuheben ist die hohe Reaktivität der erfindungsgemäßen Polymercaptopolyamine gegenüber Epoxidharzen schon bei tiefen Temperaturen ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Die härtbaren Mischungen weisen nur eine geringe Neigung zur Carbonatisierung (Trübung) auf.

Die gehärteten Produkte zeichnen sich durch eine überraschend hohe Chemikalienresistenz und Witterungsbeständigkeit aus.

Die durch Härtung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung erhältlichen vernetzten Produkte stellen einen weiteren Erfindungsgegenstand dar.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich ausgezeichnet als Beschichtungsmittel, Klebstoff, Bindemittel für Verbundwerkstoffe oder Gießharz zur Herstellung von Formkörpern.

Beispiele:

I. Herstellung der Verbindungen der Formel I

a) Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Polyepisulfide:

Das Polyepoxid der Formel II wird in der 0,5- bis 5-fachen Menge Lösungsmittel gelöst und unter Stickstoff mit Thioharnstoff bzw. Alkali- oder Ammoniumthiocyanat (0,8-1,2 Äquivalente Schwefel pro Epoxidäquivalent) solange bei 60-100 °C gerührt, bis der Epoxidgehalt auf nahezu Null gefallen ist.

Nach Abtrennung der Nebenprodukte mittels Filtration, Extraktion oder Phasentrennung wird das Polyepisulfid durch Eindampfen des Lösungsmittels isoliert.

b) Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Polymercaptopolyamine:

Das Polyepisulfid wird in der 0,5- bis 5-fachen Menge Lösungsmittel gelöst und unter Stickstoff unter starkem Rühren mit dem Amin vereinigt, welches ebenfalls in der 0,5- bis 5-fachen Menge Lösungsmittel gelöst ist. Die Menge des Amins wird dabei so gewählt, daß auf eine Episulfidgruppe 1-10 NH₂-Gruppen entfallen. Nach 0,2- bis 3-stündigem Rühren bei 60-100 °C wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Zur Isolierung des Polymercaptopolyamins der Formel I wird der Überschuss an Amin-Reagens durch Vakuumdestillation bei erhöhter Temperatur entfernt.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird auf die Entfernung des überschüssigen Amins verzichtet, und das Gemisch aus dem Amin R₁-NH₂ und dem Polymercaptopolyamin der Formel I wird als Härter für Epoxidharze eingesetzt.

Nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift werden aus folgenden Diaminen R₁-NH₂ und Epoxiden der Formel II erfindungsgemäße Polymercaptopolyamine hergestellt (Beispiele I.1-I.19):

BA:	n-Butylamin
OA:	n-Octylamin
CYA:	Cyclohexylamin
BZA:	Benzylamin
MBA:	Methylbutylamin
DMDP:	N,N-Dimethyl-1,3-diaminopropan
MDP:	N-Methyl-1,3-diaminopropan
DACY:	1,2-Diaminocyclohexan
AEP:	N-2-Aminoethylpiperazin
DETA:	Diethylentriamin
IPD:	Isophorondiamin
MXDA:	meta-Xylylendiamin

DYTEK-A: 1,5-Diamino-2-methylpentan

NBDA: Isomerengemisch aus 2,5- und 2,6-Bis(aminomethyl)norbornan

EDA: Ethylendiamin

Epoxid 1: flüssiger Bisphenol A-diglycidylether mit einem Epoxidgehalt von 5,25-5,4 val/kg

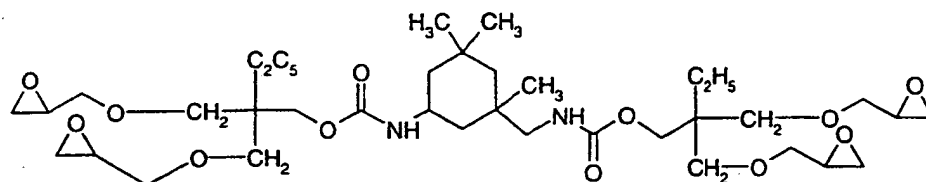
Epoxid 2: flüssiges Gemisch aus Bisphenol A-diglycidylether und Bisphenol F-diglycidylether mit einem Epoxidgehalt von 5,5-5,8 val/kg

Epoxid 3: 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexandiglycidylether

Epoxid 4: Epoxyphenolnovolak mit einem Epoxidgehalt von 5,6-5,8 val/kg

Epoxid 5: Diglycidylether von hydriertem Bisphenol A

Epoxid 6: Tetraglycidylether der Formel



Epoxid 7: Bisphenol A-di-(β-methylglycidyl)ether

Epoxid 8: Trimethylolpropantriglycidylether

Epoxid 9: Hexahydrophthalsäurediglycidylester (Epoxidzahl: 5,6-6,2 val/kg)

Epoxid 10: Phenylglycidylether

Die Reaktionsbedingungen und die Eigenschaften der Endprodukte sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

Beispiel	Ausgangsprodukte		Molverhältnis Episulfid/Amin	T/°C	Viskosität [mPa · s]	Aminwert [Äquivalent/kg]
	Amin	Epoxid				
I.1	DETA	Epoxid 1	1 : 5	100	1900 ^{*)}	10,5
I.2	DETA	Epoxid 1	1 : 5	100	>50000	7,1
I.3	IPD	Epoxid 1	1 : 5	100	5300 ^{*)}	7,6
I.4	MXDA	Epoxid 1	1 : 5	60	2030 ^{*)}	9,6
I.5	MXDA	Epoxid 1	1 : 5	60	>50000	-
I.6	MXDA	Epoxid 1	1 : 4	60	9000 ^{*)}	8,5
I.7	MXDA	Epoxid 2	1 : 5	55	2200 ^{*)}	9,2
I.8	MXDA	Epoxid 2	1 : 4	55	4400 ^{*)}	8,1
I.9	MXDA	Epoxid 2	1 : 3	55	50000 ^{*)}	7,6
I.10	IPD	Epoxid 2	1 : 5	100	27000 ^{*)}	7,8
I.11	IPD	Epoxid 2	1 : 3	100	>50000 ^{*)}	6,3
I.12	DETA	Epoxid 2	1 : 5	100	2000 ^{*)}	-
I.13	DYTEK-A	Epoxid 2	1 : 5	100	1600 ^{*)}	10,0
I.14	NBDA	Epoxid 2	1 : 5	60	13500 ^{*)}	8,4
I.15	EDA	Epoxid 2	1 : 5	100	>50000	-
I.16	MXDA	Epoxid 3	1 : 5	60	300 ^{*)}	9,8
I.17	MXDA	Epoxid 3	1 : 4	60	500 ^{*)}	8,8
I.18	IPD	Epoxid 3	1 : 4	60	970 ^{*)}	-
I.19	DETA	Epoxid 3	1 : 5	100	>50000	-
I.20	BA	Epoxid 2	1 : 10	77	>60000	2,6
I.21	CYA	Epoxid 2	1 : 10	100	>60000	3,3
I.22	BZA	Epoxid 2	1 : 10	100	>60000	2,8
I.23	OA	Epoxid 2	1 : 10	90	>60000	
I.24	CYA	Epoxid 4	1 : 10	100	>60000	4,1
I.25	BZA	Epoxid 4	1 : 10	100	>60000	3,6
I.26	BA	Epoxid 3	1 : 10	80	3000-7000	2,9
I.27	CYA	Epoxid 3	1 : 10	100	>60000	3,1
I.28	BZA	Epoxid 3	1 : 10	100	10200	3,0
I.29	OA	Epoxid 3	1 : 10	100		
I.30	BA	Epoxid 5	1 : 10	75	>128000	2,15

Beispiel	Ausgangsprodukte		Molverhältnis Episulfid/Amin	T/°C	Viskosität [mPa · s]	Aminwert [Äquivalent/kg]
	Amin	Epoxid				
I.31	MBA	Epoxid 5	1 : 10	75	13440	-
I.32	BA	Epoxid 6	1 : 20	75	>128000 ^{*)}	2,04
I.33	MBA	Epoxid 6	1 : 20	60	12800	-
I.34	IPD	Epoxid 6	1 : 20	60	>128000 ^{*)}	7,83
I.35	DMDP	Epoxid 3	1 : 10	70	1400	7,42
I.36	MDP	Epoxid 3	1 : 10	65	43520	6,17
I.37	DACY	Epoxid 3	1 : 5	65	840	10,71
I.38	AEP	Epoxid 3	1 : 5	65	400	10,45
I.39	MBA	Epoxid 3	1 : 2	67	1040	-
I.40	BA	Epoxid 7	1 : 10	70	>128000	3,10
I.41	DACY	Epoxid 3	1 : 2	75	87040	6,34
I.42	AEP	Epoxid 3	1 : 2	77	11520	6,72
I.43	MBA	Epoxid 6	1 : 15	80	1160	-
I.44	MBA	Epoxid 8	1 : 3	70	>128000	-
I.45	IPD	Epoxid 10	2 : 1	75	>128000	2,83
I.46	BA	Epoxid 10	1 : 5	78	3040	2,75

^{*)} Gemisch aus Amin R₁-NH₂ und Polymercaptopolyamin; auf destillative Entfernung des Überschusses an R₁-NH₂ ist verzichtet worden.

^{**)} praktisch geliert

Anwendungsbeispiele**II.1 Polymercaptopolyamin als Härter für Epoxidharze**

100 g eines flüssigen Bisphenol A-diglycidylethers mit einem Epoxidgehalt von 5,25-5,4 val/kg werden mit 28 g des Polymercaptopolyamins aus Beispiel I.4 bei 20 °C vermischt. Das Gemisch wird mittels Rakel auf Glasplatten oder Stahlplatten aufgezogen (Schichtdicke: 0,2 mm) und 10 d bei 20 °C ausgehärtet.

Zum Vergleich werden 100 g des gleichen Epoxidharzes mit 20 g eines handelsüblichen Aminhärters (DETA) unter den gleichen Bedingungen ausgehärtet.

Die ausgehärteten Beschichtungen zeigen die in Tabelle 2 angegebenen Eigenschaften.

Tabelle 2:

Beispiel II.1	erfindungsgemäß (Polymercaptopolyamin)	Vergleich (DETA)
Viskosität (DIN 53018 T1/76) [mPa · s]	5600	8650
Gelierzzeit nach TECAM bei 20 °C [min]	35	15
Staubbrockenzeit [h] bei 20 °C bei 5 °C	2.0	> 30
	2.5	> 30
Ausschwitz bei 5 °C	nein	stark
Härte nach Persoz (ISO 1552) [s] bei 20 °C nach 1 Tag nach 1 Woche nach 1 Monat	358	340
	383	365
	394	355
Härte nach Persoz (ISO 1552) [s] bei 5 °C nach 1 Tag nach 1 Woche nach 1 Monat	235	80
	267	220
	386	250

II.2 Polymercaptopolyamin als Co-Härter im Gemisch mit anderen Polyaminhärttern

100 g eines flüssigen Bisphenol A-diglycidylether mit einem Epoxidgehalt von 5,25-5,4 val/kg werden mit 17 g eines handelsüblichen Aminhärters (DETA) und 4,2 g des Polymercaptopolyamins aus Beispiel I.5 vermischt. Das Gemisch wird wie in Beispiel II.1 angegeben verarbeitet und ausgehärtet.

Zum Vergleich wird die oben angegebene Mischung ohne den Zusatz des Polymercaptopolyamins unter den gleichen Bedingungen ausgehärtet.

Die ausgehärteten Beschichtungen zeigen die in Tabelle 3 angegebenen Eigenschaften.

Tabelle 3:

Beispiel II.2	erfindungsgemäß (Polymercaptopolyamin + DETA)	Vergleich (DETA)
Gelierzzeit nach TECAM bei 20 °C [min]	19	15
Staubtrockenzeit [h] bei 20 °C/65 % rel. Luftfeuchtigkeit	4	>30
Durchhärtungszeit [h] bei 20 °C/65 % rel. Luftfeuchtigkeit	13	>30
Härte nach Persoz (ISO 1552) [s]		
nach 1 d bei 20 °C	310	195
nach 7 d bei 20 °C	349	229
nach 1 d bei 5 °C	73 (klebrig)	24 (klebrig)
nach 7 d bei 5 °C	148 (klebrig)	39 (klebrig)

II.3 Polymercaptopolyamin als Härter für Epoxidharze

Das gemäß Beispiel I.26 hergestellte Polymercaptopolyamin wird mit den in Tabelle 4 angegebenen Epoxidharzen und weiteren Zusätzen gemischt und ausgehärtet.

Die Eigenschaften der Mischungen und der gehärteten Produkte sind ebenfalls in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4:

Beispiel	II.3.1	II.3.2	II.3.3
Epoxid 9 [g]	41		
Epoxid 8 [g]		37,4	
Epoxid 6 [g]			43,32
Polymercaptopolyamin [g]	29	32,6	26,68
TiO ₂ (Kronos 2310) [g]	30	30	30
Fließmittel BYK 300 [g]	0,14	0,14	0,14
Methylethylketon [g]			8,8
Viskosität (Epprecht Viskosimeter) bei 20 °C			
der frisch zubereiteten Mischung [mPa · s]	5760	3520	2720
nach 60 min [mPa · s]	>128000	>128000	76800
Härtung 12 Tage bei RT			
Härte nach Persoz [s]	20	24	63
Schlagverformung ¹⁾ (direkt impact) [cm · kg]	>160	>30	>60
Schlagverformung (reverse impact) [cm · kg]	>80	>20	>20
Erichsentiefungstest ²⁾ [mm]	10,5	8,9	9,3
Acetontest	2	2	1-2
Härtung 30 min bei 80 °C und 12 d bei RT			
Härte nach Persoz [s]	20	26	113
Schlagverformung ¹⁾ (direkt impact) [cm · kg]	>160	>30	>60
Schlagverformung (reverse impact) [cm · kg]	>80	>10	>30
Erichsentiefungstest ²⁾ [mm]	10,6	9,1	9,8
Acetontest ³⁾	2	2	1

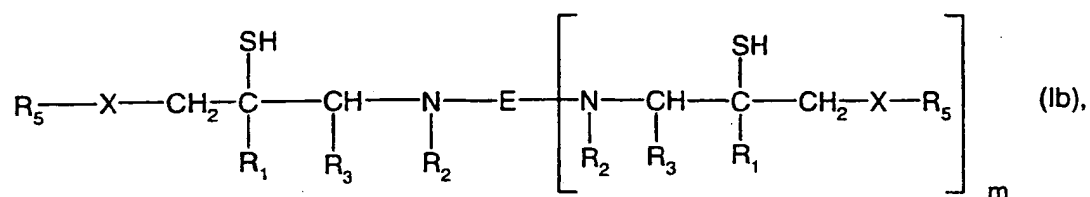
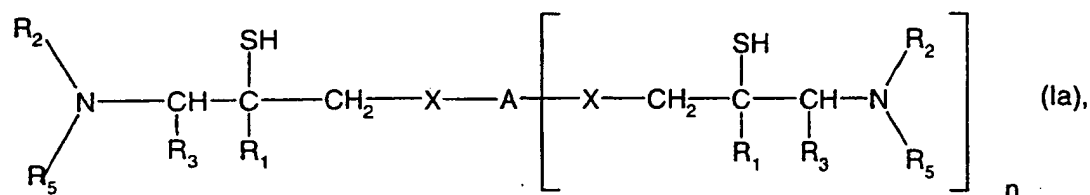
¹⁾ Die Schlagverformung (direkt impact) wird bestimmt, indem man einen Stempel mit einem Gewicht von 2 kg, an dessen Unterseite sich eine Kugel von 20 mm Durchmesser befindet, mit der Unterseite voraus aus bestimmter Höhe direkt auf die beschichtete Fläche fallen lässt. Der angegebene Wert ist das Produkt aus dem Gewicht des Stempels in kg und der Versuchshöhe in cm, bei der noch keine Beschädigung der Beschichtung feststellbar ist. Bei der Schlagverformung (reverse impact) wird der Stempel auf die der Beschichtung abgewandten Seite fallengelassen.

²⁾ nach DIN 53156

³⁾ Nach DIN 53320. Die Probe wird 1 min in Aceton gehalten. Das Ergebnis wird gemäß der folgenden fünfteiligen Skala beurteilt: 0 = unverändert; 1 = bremsend, nicht mit dem Fingernagel kratzbar; 2 = schwer kratzbar, evtl. Watte gefärbt; 3 = erweicht, leicht kratzbar; 4 = beginnende Ab- oder Auflösung; 5 = vollständige Auflösung.

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel Ia oder Ib,



worin A einen (n + 1)-wertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest darstellt und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist,

E einen (m + 1)-wertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest darstellt und m eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist,

X für -O-, -COO-, oder -CHR₄- steht, wobei R₄ und R₃ zusammen eine Ethylengruppe bilden,

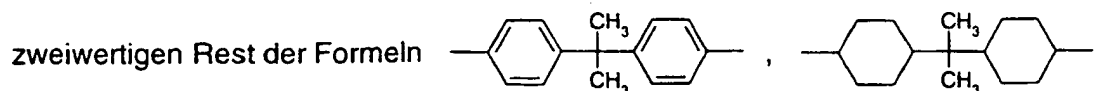
R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

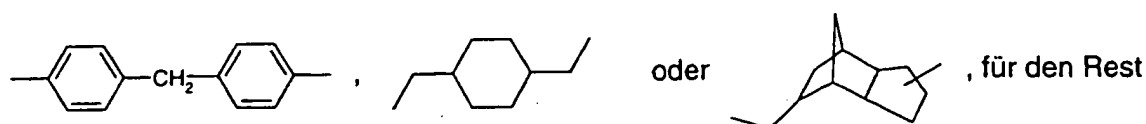
R₃ Wasserstoff bedeutet oder R₃ und R₄ zusammen eine Ethylengruppe bilden,

und R₅ einen einwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest darstellt.

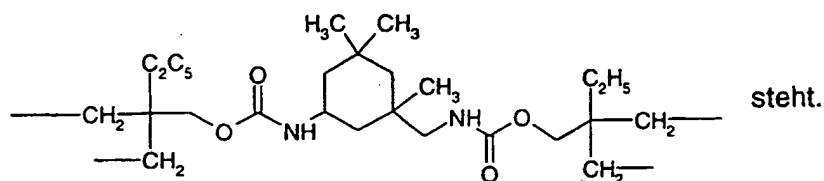
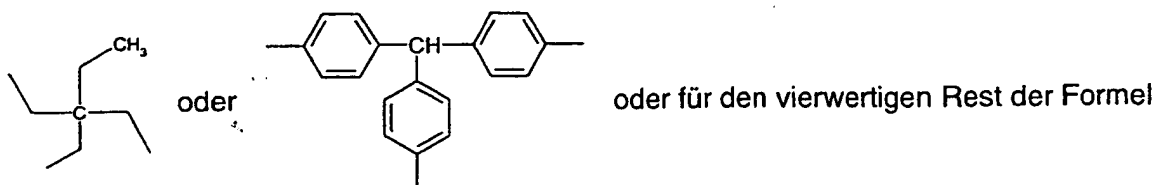
2. Verbindung der Formel Ia nach Anspruch 1, worin X -O- bedeutet und A für einen zweiwertigen Rest eines Bisphenols oder eines cycloaliphatischen Diols, für den Rest eines Phenol- oder Kresolnovolaks, für den zwei- bis vierwertigen Rest eines Isocyanat/Polyol-Addukts oder für den drei- bis sechswertigen Rest eines tri- bis hexafunktionellen aliphatischen Polyols steht.

3. Verbindung der Formel Ia nach Anspruch 1, worin X -O- bedeutet und A für einen

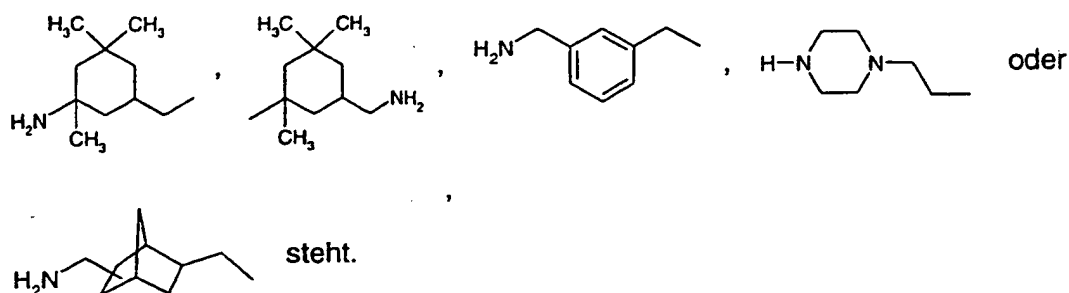




eines Phenol- oder Kresolnovolaks, für einen dreiwertigen Rest der Formeln

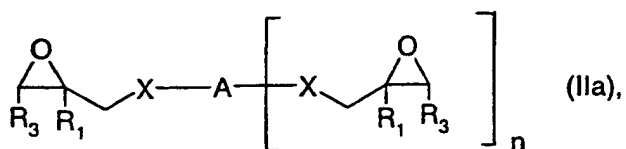


4. Verbindung der Formel Ia oder Ib nach Anspruch 1, worin R_5 unsubstituiertes oder mit einer oder mehreren Aminogruppen, Hydroxylgruppen, C_1 - C_8 -Alkoxygruppen oder Halogenatomen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl bedeutet.
5. Verbindung der Formel Ia oder Ib nach Anspruch 1, worin R_5 für C_2 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Aminoalkyl, Phenyl, Benzyl, Cyclohexyl oder für einen Rest der Formel $H_2N-Z-CH_2-NH-$ steht, worin Z einen zweiwertigen cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest oder einen Rest der Formel $-(CH_2CH_2NH)_k-CH_2-$ darstellt, worin k 2 oder 3 bedeutet.
6. Verbindung der Formel Ia oder Ib nach Anspruch 1, worin R_1 für n-Butyl, n-Octyl, Cyclohexyl, Benzyl, 2-Aminoethyl, 4-(Aminomethyl)pentyl, 5-Amino-2-methylpentyl, 3-Dimethylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Aminocyclohexyl oder für einen Rest der Formeln $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$,



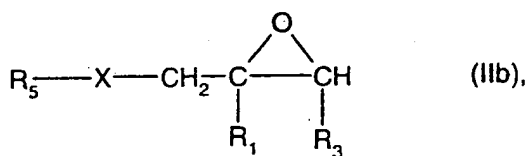
7. Verbindung der Formel Ia oder Ib nach Anspruch 1, worin X für O- steht und R_1 und R_3 Wasserstoff bedeuten.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ia gemäß Anspruch 1 durch Reaktion einer Verbindung der Formel IIa



worin A, X, R_1 , R_3 und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit Thioharnstoff oder einem Thiocyanat und anschließender Umsetzung des so erhaltenen Episulfids mit einem Amin der Formel $R_5\text{-NH-R}_2$, worin R_5 und R_2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ib gemäß Anspruch 1 durch Reaktion einer Verbindung der Formel IIb



worin X, R_1 , R_3 und R_5 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit Thioharnstoff oder einem Thiocyanat und anschließender Umsetzung des so erhaltenen Episulfids mit einem Polyamin der Formel $E\text{-(NHR}_2\text{)}_{m+1}$, worin E R_2 und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

10. Zusammensetzung enthaltend

(A) ein Epoxidharz und

(B) eine Verbindung der Formel Ia oder Ib gemäß Anspruch 1.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10 enthaltend zusätzlich

(C) ein Polyamin.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 10 oder 11 enthaltend die Komponenten B und

gegebenfalls C in solchen Mengen, daß die Summe der Amin- und Mercaptanäquivalente 0,5 bis 2,0 Äquivalente, bezogen auf ein Epoxidäquivalent, beträgt.

13. Vernetzte Produkte erhältlich durch Härtung einer Zusammensetzung nach Anspruch 10.

14. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 10 als Beschichtungsmittel,

Klebstoff, Bindemittel für Verbundwerkstoffe oder Gießharz zur Herstellung von

Formkörpern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PC1/EP 00/06931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G59/66 C08G59/56 C07C323/25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 11, 26 December 1995 (1995-12-26) & JP 07 228567 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 29 August 1995 (1995-08-29) abstract	1-14
X	US 3 548 002 A (LEVINE LEONARD) 15 December 1970 (1970-12-15) claims; examples 8-12	1-14
X	US 3 919 277 A (MENEHINI FRANK A ET AL) 11 November 1975 (1975-11-11) column 2, line 46 - line 49; claims column 5, line 29 - line 47 --- -/--	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 2000

Date of mailing of the international search report

07/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deraedt, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06931

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 15 95 395 A (CIBA) 23 April 1970 (1970-04-23) claims; examples 4,6 —	1-14
A	EP 0 273 170 A (BASF LACKE & FARBEN) 6 July 1988 (1988-07-06) claims —	10-14
A	US 2 831 830 A (C.W. SCHROEDER) 22 April 1958 (1958-04-22) column 6, line 51 - line 66; claims —	1-14
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1976-67628x XP002149954 & JP 51 082400 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) abstract —	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Informa. on patent family members

Intr

Application No

PCT/EP 00/06931

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 07228567	A	29-08-1995	NONE	
US 3548002	A	15-12-1970	NONE	
US 3919277	A	11-11-1975	NONE	
DE 1595395	A	23-04-1970	BE 679122 A CH 466567 A FR 1473763 A GB 1082565 A NL 6604638 A US 3394098 A	06-10-1966 01-06-1967 10-10-1966 23-07-1968
EP 0273170	A	06-07-1988	DE 3639488 A AT 68198 T BR 8707884 A CA 1305279 A DE 3773630 A WO 8803941 A EP 0333759 A ES 2026170 T JP 6102763 B JP 1502911 T US 5086091 A	19-05-1988 15-10-1991 31-10-1989 14-07-1992 14-11-1991 02-06-1988 27-09-1989 16-04-1992 14-12-1994 05-10-1989 04-02-1992
US 2831830	A	22-04-1958	FR 1132035 A	04-03-1957
JP 51082400	A	19-07-1976	JP 1152661 C JP 57031575 B	30-06-1983 06-07-1982

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G59/66 C08G59/56 C07C323/25

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
 IPK 7 C08G C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 11, 26. Dezember 1995 (1995-12-26) & JP 07 228567 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 29. August 1995 (1995-08-29) Zusammenfassung	1-14
X	US 3 548 002 A (LEVINE LEONARD) 15. Dezember 1970 (1970-12-15) Ansprüche; Beispiele 8-12	1-14
X	US 3 919 277 A (MENEHINI FRANK A ET AL) 11. November 1975 (1975-11-11) Spalte 2, Zeile 46 - Zeile 49; Ansprüche Spalte 5, Zeile 29 - Zeile 47	1-9
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deraedt, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 15 95 395 A (CIBA) 23. April 1970 (1970-04-23) Ansprüche; Beispiele 4,6	1-14
A	EP 0 273 170 A (BASF LACKE & FARBEN) 6. Juli 1988 (1988-07-06) Ansprüche	10-14
A	US 2 831 830 A (C.W. SCHROEDER) 22. April 1958 (1958-04-22) Spalte 6, Zeile 51 - Zeile 66; Ansprüche	1-14
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1976-67628x XP002149954 & JP 51 082400 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) Zusammenfassung	1-14

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu selben Patentfamilie gehören

Interne Aktenzeichen

PCT/EP 00/06931

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(r) der Patentfamili	Datum der Veröffentlichung
JP 07228567 A	29-08-1995	KEINE	
US 3548002 A	15-12-1970	KEINE	
US 3919277 A	11-11-1975	KEINE	
DE 1595395 A	23-04-1970	BE 679122 A	06-10-1966
		CH 466567 A	
		FR 1473763 A	01-06-1967
		GB 1082565 A	
		NL 6604638 A	10-10-1966
		US 3394098 A	23-07-1968
EP 0273170 A	06-07-1988	DE 3639488 A	19-05-1988
		AT 68198 T	15-10-1991
		BR 8707884 A	31-10-1989
		CA 1305279 A	14-07-1992
		DE 3773630 A	14-11-1991
		WO 8803941 A	02-06-1988
		EP 0333759 A	27-09-1989
		ES 2026170 T	16-04-1992
		JP 6102763 B	14-12-1994
		JP 1502911 T	05-10-1989
		US 5086091 A	04-02-1992
US 2831830 A	22-04-1958	FR 1132035 A	04-03-1957
JP 51082400 A	19-07-1976	JP 1152661 C	30-06-1983
		JP 57031575 B	06-07-1982